

539, 803

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
5 août 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/065714 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : E04C 2/02,
2/26, C10M 1/08, D06M 13/292, 15/53, C04B 16/06(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003717(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(22) Date de dépôt international :
15 décembre 2003 (15.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(30) Données relatives à la priorité :
02/16438 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : SAINT-
GOBAIN MATERIAUX DE CONSTRUCTION S.A.S.
[FR/FR]; 18 Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : DALLIES,
Eric [FR/FR]; 266, rue Richelieu, F-73490 La Ravoire
(FR). MORLAT, Richard [FR/FR]; 26 Allée Bayard,
F-93190 Livry-Gargan (FR). POUSSE (Epoque Le Goff)
Christelle [FR/FR]; 4, Impasse Morlet, F-75011 Paris
(FR). CADORET, Gaël [FR/FR]; 18, avenue de la Bour-
donnais, F-75007 Paris (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYOLEFIN REINFORCING FIBRE, USE THEREOF AND PRODUCTS COMPRISING SAME

(54) Titre : FIBRE DE RENFORCEMENT EN POLYOLEFINE, UTILISATION ET PRODUITS COMPRENANT LA FIBRE.

(57) Abstract: The invention relates to a polyolefin fibre which is used to reinforce products based on fibres and a hydraulically hardening mass. The invention is characterised in that it comprises a finish bearing a forming assist function, a function relating to fibre wettability by the composition of the hydraulically setting mass and a promoter function for promoting adhesion to said hydraulically setting mass. The inventive fibre is used as a reinforcing fibre in a product based on fibres and a hydraulically setting mass.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une fibre de polyoléfine pour le renforcement de produits à base de fibres et d'une masse à prise hydraulique, caractérisée en ce qu'elle comporte un ensimage porteur d'une fonction d'assistance au fibrage, d'une fonction de mouillabilité de la fibre par la composition de la masse à prise hydraulique, et d'une fonction de promoteur d'adhésion à la masse à prise hydraulique. La fibre est utilisée en tant que fibre de renforcement dans un produit à base de fibres et d'une masse à prise hydraulique.

WO 2004/065714 A1

FIBRE DE RENFORCEMENT EN POLYOLEFINE, UTILISATION ET PRODUITS COMPRENANT LA FIBRE.

La présente invention se rapporte au domaine des matériaux à prise hydraulique, et plus particulièrement des produits à base de liant hydraulique et de fibres.

Ces produits peuvent se présenter notamment sous la forme d'articles façonnés en plaques tels que des plaques planes ou ondulées pour élément de couverture ou de construction, comme des plaques de toiture ou de façade, mais aussi sous d'autres formes notamment creuses ou tubulaires.

De tels articles peuvent être fabriqués par une technique de filtration d'une suspension aqueuse comprenant un liant à prise hydraulique, des fibres d'armature et éventuellement de charges. Un procédé couramment utilisé reposant sur cette technique est connu sous le nom de procédé Hatschek : une suspension aqueuse très diluée est contenue dans une cuve équipée de moyens pour assurer une distribution homogène des constituants dans le volume de la cuve ; un tambour filtrant plonge partiellement dans la cuve, et sa rotation entraîne le dépôt à sa surface d'une fine pellicule de matières (fibres et liant hydraté) ; cette pellicule est entraînée par un feutre vers un cylindre format sur lequel elle s'enroule continûment ; lorsque la pellicule a atteint l'épaisseur souhaitée, on la coupe de façon à dérouler du cylindre une feuille individuelle de matériau à prise hydraulique. La feuille peut alors être mise sous la forme d'un produit façonné et acquiert ses caractéristiques définitives par durcissement du liant. Un produit d'épaisseur supérieure peut être obtenu en superposant un nombre approprié de feuilles, et en les pressant pour assurer la cohésion de l'ensemble.

En tant que fibres utilisées pour former l'armature de la pellicule filtrée, on a longtemps utilisé l'amiante dont les fibres ont la propriété de se disperser dans la suspension aqueuse sans former d'agglomérats nuisibles à la régularité du procédé, et sont même capables de « s'ouvrir » dans le milieu aqueux pour ainsi

constituer à la surface du tambour un réseau filtrant très enchevêtré capable de retenir les particules de liant hydraulique, y compris les fines, avec un très bon rendement de filtration. Les fibres d'amiante ont en outre de bonnes propriétés de résistance mécanique en traction qui participent aux propriétés mécaniques du produit final principalement sollicité en flexion. Les fibres d'amiante ont donc une double fonction d'armature (au sens de la formation d'un réseau filtrant) et de renforcement (qui contribuent aux propriétés mécaniques finales). L'amiante est en outre un matériau très compétitif du point de vue du coût.

Toutefois, ce matériau tend à être écarté de la fabrication d'une grande variété de produits de consommation courante et du domaine de la construction pour des raisons tenant à la santé publique.

C'est pourquoi il existe une demande pour un matériau de substitution ne présentant pas les inconvénients de l'amiante.

Or, à ce jour, il n'a pas été possible de trouver un matériau fibreux naturel ou synthétique capable de jouer le même rôle que l'amiante, c'est-à-dire alliant l'aptitude à la filtration, des propriétés mécaniques et la résistance au milieu alcalin des masses à prise hydraulique.

Les fibres de cellulose se révèlent adaptées pour constituer une armature de filtration des particules de liant minéral, mais se montrent insuffisantes du point de vue du renfort mécanique.

Les fibres de verre ont une résistance mécanique intrinsèque, mais sont généralement sensibles à l'attaque par le milieu alcalin de la matrice minérale hydratée, ce qui impose de modifier la matrice par des additifs destinés à protéger le verre et/ou d'utiliser des verres alcali-résistants adaptés à ces environnements agressifs. Mais ces solutions impliquent un surcoût non négligeable.

Les fibres de poly(alcool vinylique) PVA ou de polyacrylonitrile PAN sont également envisagées comme fibres de renforcement, en complément d'éventuelles fibres de filtration, mais présentent elles aussi un inconvénient économique lié au coût de la matière première.

Les fibres de polypropylène seraient de bonnes candidates en tant que fibres de renforcement, car elles sont peu onéreuses et douées d'une résistance mécanique importante. Cependant, elles manifestent un effet de renforcement assez médiocre dans une matrice de liant minéral à prise hydraulique, à cause

d'une faible affinité du matériau oléfinique lipophile pour les matrices hydratées hydrophiles.

De nombreuses tentatives ont été effectuées pour améliorer cette interaction.

Ainsi, on a cherché à modifier le polypropylène au moyen d'additifs organiques ou minéraux introduits dans la masse du polymère.

Cette modification se traduit inévitablement par une élévation du coût de la matière première fibreuse, et a une influence non négligeable sur les propriétés intrinsèques des fibres, notamment un affaiblissement des caractéristiques mécaniques.

Une autre voie de modification consiste en des traitements de surface tels que texturation, sablage, effet corona... Ces solutions compliquent considérablement le procédé de fabrication des fibres et ne sont généralement pas intéressantes sur le plan économique.

La présente invention se propose de fournir une fibre de renforcement pour des produits à prise hydraulique, qui a de bonnes propriétés de renforcement tout en restant peu onéreuse.

L'invention repose sur le fait qu'une simple modification de la surface exposée des fibres par un ensimage permet d'améliorer efficacement et durablement l'interaction entre les fibres et la matrice. La quantité de matière apportée par l'ensimage étant minime par rapport au poids de fibres, cette modification se fait sans augmenter le coût du matériau fibreux de manière substantielle.

A cet égard, l'invention a pour objet une fibre selon la revendication 1.

Selon l'invention les propriétés superficielles des filaments constituant la fibre de polyoléfine sont modifiées par un ou plusieurs agents d'ensimage apportant une triple fonction, d'assistance au fibrage, de mouillabilité par la composition à base de liant hydraulique, et de promoteur d'adhésion à la matrice à prise hydraulique.

Dans la présente demande, le terme « fibrage » désigne de manière générale la fabrication de la fibre de polyoléfine, à partir du filage de la matière fondue, en passant par l'étirage, jusqu'à la coupe de fils coupés.

La fonction d'assistance au fibrage consiste à faciliter la constitution de la fibre de polyoléfine à partir de filaments de polyoléfine à au moins un stade du fibrage : il s'agit notamment de lubrifier les filaments pour améliorer leur prise en

charge par les organes de transport et d'assemblage du fil à différents stades de la fabrication des fibres, de minimiser les charges électrostatiques portées par les filaments en vue de permettre leur rassemblement en un fil, ou d'assurer la cohésion ou l'intégrité du fil constitué par le rassemblement des filaments.

La fonction de mouillabilité par la composition à base de liant hydraulique consiste à faciliter la dispersion des fibres de polyoléfine dans la matrice, découlant de la bonne dispersion du matériau fibreux dans le mélange initial de liant et d'eau à partir duquel est fabriqué le produit. Cette fonction fait principalement appel à la polarité de surface du matériau fibreux pour le rendre hydrophile.

La fonction de promotion d'adhésion à la matrice à prise hydraulique consiste à renforcer l'interaction entre le renfort fibreux et la matrice du produit durci. Cette dernière fonction fait également appel à la présence de groupes fonctionnels polaires en surface des fibres.

Ces fonctions peuvent être apportées par un ou plusieurs agents choisi(s) parmi des lubrifiants, des antistatiques, des tensioactifs, des composés à chaîne grasse et des polymères à fonctions polaires, dans lesquels un lubrifiant peut être un composé à chaîne grasse, de même qu'un tensioactif peut être un composé à chaîne grasse ou qu'un antistatique peut être un polymère à fonctions polaires.

Il a ainsi été constaté de manière tout à fait inattendue que des agents ou des mélanges notamment lubrifiants ou antistatiques ou tensioactifs, que l'on pourrait destiner naturellement à une utilisation comme agents de filage de matières textiles non nécessairement synthétiques, permettent de conférer à des fibres oléfiniques des propriétés de renfort de produits à base de liant hydraulique tout à fait considérables.

L'ensimage peut comprendre des polyalkylène-glycols aux propriétés lubrifiantes, en particulier polyéthylène glycol ou polypropylène glycol.

Au titre des tensioactifs, on considère des tensioactifs non ioniques ou ioniques, anioniques ou cationiques.

L'ensimage comprend avantageusement des composés aminés ou polyaminés, phosphoriques ou polyphosphoriques, phosphates ou polyphosphates aux propriétés antistatiques, où la fonction amine ou phosphorique peut avoir un effet promoteur d'adhésion par complexation des ions

calcium de la masse à prise hydraulique, tendant à créer une interaction forte entre la fibre et la matrice.

Les composés à chaîne grasse sont typiquement des composés comportant une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée d'au moins 9 atomes de carbone, notamment de 10 à 24 atomes de carbone, qui peut en particulier être dérivée d'huiles naturelles, telle que l'huile de coco, de palme... Ils peuvent être à base d'alcools gras, d'éthers d'alcools gras, d'acides gras, d'esters d'acides gras, d'amides d'acides gras, où la chaîne grasse est de préférence en C₁₀-C₂₄. Ils sont le cas échéant (poly)alkoxylés, notamment (poly)éthoxylés ou (poly)propoxylés, ou dérivés du glycérol.

Ces composés ont l'avantage d'avoir une partie hydrocarbonée ayant une bonne affinité avec la matière polyoléfinique de la fibre, alors qu'une autre partie du composé peut être fonctionnalisée pour apporter une fonction requise.

Ainsi l'ensimage peut comprendre un agent polyfonctionnel qui est un produit de combinaison de radicaux fonctionnels (notamment lubrifiants ou antistatiques précités) avec des résidus à chaîne grasse, dérivée notamment d'huile naturelle, pour apporter conjointement plusieurs des fonctions visées dans l'invention. Ces résidus peuvent être à base d'alcools gras, d'éthers d'alcools gras, d'acides gras, d'esters d'acides gras, où la chaîne grasse est de préférence en C₁₀-C₂₄.

Ainsi, on envisage en particulier des polyalkylène glycols dérivés d'acides gras, où la chaîne grasse est avantageusement issue ou dérivée d'une huile naturelle. On envisage également des amines grasses, des esters d'acide phosphorique sur base de chaîne grasse, des esters d'acides gras à fonction ammonium quaternaire (esterquats dérivés d'acides gras et de triéthanolamine) où la chaîne grasse est avantageusement issue ou dérivée d'huile naturelle.

On envisage également des amides polyéthoxylés, sur base ou non d'acides gras.

Le ou les agents d'ensimage peuvent également être choisis parmi les polymères à fonctions polaires, notamment hydrodispersibles ou en émulsion, de type oléfinique modifié par des groupements polaires par copolymérisation ou par greffage après synthèse. A titre d'exemple on peut citer un polymère (en particulier une polyoléfine) halogéné(e), tel que du polypropylène chloré, ou une polyoléfine greffée par un groupement polaire notamment de type époxyde, telle que du polypropylène greffé avec du glycidylméthacrylate.

Les fibres de polyoléfine sont de préférence en polyéthylène ou en polypropylène, plus particulièrement en polypropylène.

La polyoléfine n'a pas besoin d'être modifiée par des additifs organiques ou minéraux en vue de la rendre compatible avec la matrice à prise hydraulique, cette fonction étant assurée par l'ensimage. Néanmoins, pour des applications particulières, il peut être envisagé d'incorporer des additifs ou des charges modificatrices, notamment des additifs hydrophiles, dans la matrice. En outre, tous les additifs ou charges utilisés couramment pour le fibrage de la polyoléfine, en particulier ceux destinés à faciliter le filage, peuvent être contenus.

Un effet de renforcement particulièrement avantageux a été constaté avec des fibres de polyoléfine de relativement faible section, exprimée par un titre de l'ordre de 0,5 à 10 dtex, plus avantageusement de 0,5 à 2 dtex.

La section des fibres est non nécessairement circulaire et peut affecter une forme irrégulière ou multilobale.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, la fibre de polyoléfine a une ténacité élevée, d'au moins 4 cN/dtex, de préférence d'au moins 5 cN/dtex, très préférentiellement d'au moins 7 cN/dtex, et en particulier de 8 à 9 cN/dtex. Cette gamme de ténacité peut être atteinte en réglant le procédé de filage et d'étirage de la polyoléfine de manière appropriée. Une matière polyoléfinique de base peut être spécifiquement choisie avec une distribution des masses moléculaires adaptée.

Les fibres se présentent généralement sous forme de fil coupé à une longueur de l'ordre de 2 à 20 mm, en particulier de 5 à 10 mm.

La quantité totale d'agent(s) d'ensimage présent(s) sur la fibre est généralement de l'ordre de 0,05 à 5 % en poids de matière sèche par rapport au poids de polyoléfine, notamment de l'ordre de 0,1 à 2 % en poids.

Le ou les agents d'ensimage peuvent être appliqués sur la fibre de polyoléfine en une ou plusieurs fois au cours du procédé de filage de la fibre, en sortie de filière, pendant son transport, à l'étirage, à la coupe et/ou en reprise sur de la fibre déroulée d'une bobine de fil de polyoléfine.

Le ou chaque ensimage peut être appliqué sous forme d'un liquide pur ou à partir d'une solution, dispersion ou émulsion aqueuse ou à base d'un autre véhicule adapté, notamment à base aqueuse avec un co-solvant organique, de préférence polaire, par aspersion ou passage dans un bain.

Dans le cas de l'utilisation d'une composition aqueuse ou à base d'un autre véhicule, la concentration de la composition est avantageusement de l'ordre de 0,5 à 50 % de matières sèche par rapport au poids total de la composition. La concentration sera avantageusement faible lorsque l'ensimage est appliqué par pulvérisation.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une fibre telle que décrite précédemment en tant que fibre de renforcement dans un produit à base de fibres et d'une masse à prise hydraulique, ainsi qu'un produit ainsi constitué.

La masse à prise hydraulique est constitué à partir d'un liant à prise hydraulique, choisi principalement parmi les différents ciments existants, éventuellement additivés de charges inertes ou actives.

Parmi les charges et additifs, on peut mentionner des additifs de rhéologie (dispersants, plastifiants, superplastifiants, flocculants), des charges minérales (silice, cendres volantes, laitiers, pouzzolanes, carbonates), ainsi que des fibres de support ou d'armature pour des procédés de filtration ou d'égouttage (fibres naturelles, notamment de cellulose, ou synthétiques).

Les fibres selon l'invention sont efficaces en tant que renforcement en des proportions qui n'ont pas à être augmentées par rapport à des fibres plus chères, c'est-à-dire de l'ordre de 0,2 à 5 % en poids de fibres de renforcement par rapport au poids total sec de mélange initial.

Ce produit peut avoir des formes variées, de préférence une forme de plaque plane ou ondulée.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un tel produit. Suivant ce procédé, on prépare un mélange initial à base de liant hydraulique, d'eau et de fibres, on filtre le mélange sur un support fixe ou en mouvement pour former une feuille élémentaire humide, on superpose éventuellement une pluralité de feuilles élémentaires pour former un produit intermédiaire humide et on fait sécher la feuille ou le produit intermédiaire humide.

L'invention a enfin pour objet une composition pour matériau à prise hydraulique comprenant un liant hydraulique et des fibres telles que décrites précédemment. Ces compositions peuvent être des préparations cimentaires à mettre en suspension pour procédé d'égouttage, ou des préparations cimentaires pour mortiers comprenant des particules dont du sable pour autres procédés de mise en forme.

L'invention va maintenant être décrite de façon non limitative dans les exemples suivants.

EXEMPLE 1

On fabrique une fibre de polypropylène de 0,75 dtex de titre, en appliquant sur les filaments un ensimage contenant un mélange de produits de marque SILASTOL vendus par la société SCHILL&SEILACHER et qui sont des émulsions.

L'ensimage contient :

- 80% en poids du produit ayant la référence Cut5A et qui est à base d'ester de polyglycol dérivé d'acide gras
- 20 % en poids du produit ayant la référence Cut5B et qui est à base de phosphate d'alcool gras.

L'ensimage est appliqué au filage sur les filaments de polypropylène en sortie de filière, à raison de 0,3% en poids d'extrait sec par rapport au poids sec de polypropylène.

Le fil constitué par les filaments de polypropylène rassemblés, est transporté par les moyens connus des procédés de fabrication de fibre textile, puis étiré, avant d'être coupé en tronçons de 6,6 mm.

Cette fibre possède une ténacité supérieure à 9 cN/dtex.

L'adhésion de cette fibre à une matrice cimentaire a été qualifiée par un essai de laboratoire dans lequel une fibre est enrobée par un mortier en laissant les extrémités de la fibre libres, le mortier est soumis à une cure puis on tire sur les extrémités de la fibre en mesurant la force de traction et le déplacement du/de(s) point(s) de traction. La force maximum avant déchaussement de la fibre permet de déterminer la contrainte d'adhésion, tandis que la pente de la courbe donnant la force en fonction du déplacement au point correspondant au déchaussement de la fibre permet de déterminer la contrainte de glissement qui est caractéristique de l'adhésion entre les fibres et la matrice.

Les détails de préparation sont les suivants :

On prépare un mortier contenant 500 g de ciment CPA 52.5, 500 g de sable fin (D50=254µm selon ASTM E.11/70), 98 g de carbonate de calcium et 250 g d'eau.

On met en place une fibre tendue sur un moule parallélépipédique, en centrant bien la fibre, et on moule le mortier autour de la fibre sans casser la fibre. On place le moule dans un sac étanche.

La cure est conduite pendant 48 h à 20 °C et 95% d'humidité relative dans une enceinte de mûrissement pour la prise du mortier. On démoule ensuite le contenu des moules et on les place avec un peu d'eau dans un sac thermo-scellé maintenu à 40°C. On procède aux mesures le 7^{ème} jour, c'est-à-dire après 5 jours à 40°C.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 1 suivant.

EXEMPLE COMPARATIF 1

A titre de comparaison, on réalise le même essai de traction sur fibre, avec une fibre de polypropylène de 2,7 dtex commercialisée en tant qu'anti-fissurant du béton, commercialisée sous la marque CRACKSTOP par la société SIKA. Ces fibres n'assurent pas un renforcement structural du béton, elles limitent les fissurations au retrait et augmentent la résistance aux chocs et l'imperméabilité du matériau durci.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 1 suivant.

EXEMPLE 2

On réalise le même test de traction sur une fibre de polypropylène de 1 dtex et de 8 mm de longueur, de moyenne ténacité (environ 5 cN/dtex), obtenue par un procédé de filage-étirage en une étape et contenant un ensimage de filage de référence SYNTHESIN 7292 commercialisé par la société Dr. BOEHME, à raison de 0,4 % en poids de matière sèche par rapport au poids de polyoléfine.

L'ensimage comprend des composés ester de polyéthylène glycol d'acide gras et ester d'acide phosphorique sur base d'huile naturelle.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 1 suivant

Exemple	Contrainte d'adhésion (MPa)	Contrainte de glissement (MPa)
1	0,26	0,16
2	0,44	> 0,60
Comp. 1	0,20	0,19

Tableau 1

Ces résultats montrent une meilleure adhésion à la matrice des fibres des exemple 1 et 2, avec en outre une amélioration de la contrainte de glissement pour la fibre de l'exemple 2.

Des comparaisons avec d'autres fibres commerciales pour béton telles que les fibres DIMAPOS de ISTROCHEM, SIRIOFIBRE de PROIND, ISOCRETE,

FIBERLOCK de ETRURIA, DAIWABO POLYPRO de DAIWABO, MERAKLON, montrent des résultats du même ordre que ceux de l'exemple comparatif 1.

EXEMPLES 3 à 14

Ces exemples illustrent l'application de différentes fibres de polypropylène selon l'invention à la fabrication d'un produit cimentaire par filtration. Les produits ont été fabriqués par une méthode de laboratoire reproduisant assez fidèlement les caractéristiques principales des produits obtenus par des méthodes industrielles telles que la technique Hatschek.

On prépare une composition cimentaire sur la base de la matrice cimentaire suivante :

Composants	Masse (en g)
ciment CPA (95% clinker)	79,2
carbonate de calcium	15,5
cellulose Pinus Radiata	3,5
fibres de polypropylène	1,8
floculant BASF AE70	400 ppm
total	100

mise en suspension avec un large excès d'eau.

On la filtre à travers une grille métallique pour former une couche unitaire d'environ 1 mm d'épaisseur. Six couches unitaires sont superposées et soumises à un cycle de pressage pour obtenir un matériau contenant avant prise environ 50% d'eau en poids par rapport au poids de ciment, et une épaisseur d'environ 6 mm.

Ce matériau de laboratoire subit une cure de 6 jours à 40°C dans un sac étanche, avant d'être découpé en éprouvette de 20 mm de large et de longueur supérieure à 200 mm, lesquelles éprouvettes sont mises dans l'eau froide pendant 24 heures pour être sollicitées mécaniquement en traction.

Les fibres testées ont les caractéristiques suivantes :

EXEMPLE 3

Cet exemple utilise la même fibre de moyenne ténacité qu'à l'exemple 2.

EXEMPLE 4

Cet exemple utilise la même fibre de haute ténacité qu'à l'exemple 1, à l'exception d'un titre supérieur, qui s'élève à 1 dtex.

EXEMPLE 5

Cet exemple utilise une fibre de haute ténacité similaire à celle de l'exemple 4 à ceci près qu'elle est obtenue par application d'un post-ensimage, en sortie d'étirage avant la coupe. Ce post-ensimage est à base d'un mélange lubrifiant et antistatique commercialisé sous la référence KB 144/2 par la société COGNIS. Il est appliqué à raison de 0,9% en poids de matière sèche par rapport au poids de polypropylène.

EXEMPLE 6

Cet exemple utilise une fibre de haute ténacité similaire à celle de l'exemple 5 à ceci près que le post-ensimage est à base d'un polypropylène chloré commercialisé par la société Eastman. Il est appliqué à raison de 0,6% en poids de matière sèche par rapport au poids de polypropylène.

EXEMPLE 7

Cet exemple utilise une fibre de haute ténacité similaire à celle de l'exemple 5 à ceci près que le post-ensimage est à base d'un polypropylène greffé au glycidyl méthacrylate. Il est appliqué à raison de 1% en poids de matière sèche par rapport au poids de polypropylène.

EXEMPLE 8

Cet exemple utilise une fibre de haute ténacité similaire à celle de l'exemple 7 avec un autre polypropylène greffé au glycidyl méthacrylate.

EXEMPLE 9

Cet exemple utilise une fibre de haute ténacité similaire à celle de l'exemple 4 à ceci près qu'elle est obtenue avec un ensimage de filage à base d'un ester de polyéthylèneglycol dérivé d'acide gras commercialisé sous la référence STANTEX S6077 par la société COGNIS, appliqué à raison de 0,5% en poids de matière sèche par rapport au poids de polypropylène. Elle comporte aussi un post-ensimage est à base d'un polypropylène chloré, qui est appliqué à raison de 1,2% en poids de matière sèche par rapport au poids de polypropylène.

EXEMPLE 10

Cet exemple utilise une fibre de haute ténacité similaire à celle de l'exemple 9 à ceci près que le post-ensimage est à base du polypropylène greffé au glycidyl méthacrylate de l'exemple 7. Il est appliqué à raison de 1% en poids de matière sèche par rapport au poids de polypropylène.

EXEMPLE 11

12

Cet exemple utilise une fibre de haute ténacité similaire à celle de l'exemple 10 avec un post-ensimage à base du polypropylène greffé au glycidyl méthacrylate de l'exemple 8.

EXEMPLE 12

Cet exemple utilise une fibre de haute ténacité similaire à celle de l'exemple 4 à ceci près qu'elle est obtenue avec un ensimage de filage à base de surfactants non ioniques et d'esterquats commercialisé sous la référence STANTEX S6087/4 par la société COGNIS, appliqué à raison de 0,5% en poids de matière sèche par rapport au poids de polypropylène. Elle comporte aussi un post-ensimage identique à l'ensimage de filage, qui est appliqué à raison de 1% en poids de matière sèche par rapport au poids de polypropylène.

EXEMPLE 13

Cet exemple utilise une fibre de haute ténacité similaire à celle de l'exemple 12 à ceci près qu'elle est obtenue avec application d'un ensimage de filage et d'un post-ensimage à base du même produit commercial vendu sous la référence SYNTHESIN 7292 par la société Dr BOEHME utilisé précédemment dans l'exemple 2 .

EXEMPLE 14

Cet exemple utilise une fibre de haute ténacité similaire à celle de l'exemple 12 à ceci près qu'elle est obtenue avec application d'un ensimage de filage et d'un post-ensimage à base du même produit sous la référence KB 144/2 par la société COGNIS utilisé précédemment dans l'exemple 5.

EXEMPLE COMPARATIF 2

A des fins de comparaison, on réalise les mêmes essais mécaniques avec des produits de laboratoire où les fibres de polypropylène sont remplacées par une fibre de PVA de 2,2 dtex et de 6 mm de longueur, avec une ténacité de 12 cN/dtex, commercialisée par Sichuam.

EXEMPLE COMPARATIF 3

A des fins de comparaison, la fibre de PP utilisée dans l'exemple comparatif 1 a été utilisée pour des essais mécaniques dans les produits de laboratoire.

Les tests de traction ont été effectués en installant les éprouvettes entre les mors d'une machine de traction avec une distance entre mors de 200 mm. Le test de traction est réalisé à une vitesse d'écartement de 1,2 mm/min.

On trace la courbe force – déplacement qui a une allure typique des résultats observés avec des produits obtenus par la technique de Hatschek.

Au début du déplacement la force augmente rapidement, puis on observe un plateau où la force évolue lentement correspondant à la multifissuration de l'éprouvette jusqu'à l'apparition d'une macrofissure, après quoi la force chute par effet de glissement pendant l'ouverture de la macrofissure.

La longueur du plateau de multifissuration reflète l'effet de renforcement de la plaque par l'ensemble des fibres. La pente de la courbe force - déplacement dans cette dernière partie du test permet de déterminer la contrainte de glissement qui est caractéristique de l'adhésion entre chaque fibre et la matrice cimentaire. La contrainte de glissement a été calculée en appliquant un facteur de correction de l'orientation des fibres de manière aléatoire de 0,64.

Les résultats des essais sont regroupés dans le Tableau 2 suivant.

Exemple	Longueur du plateau de multifissuration (en mm)	Contrainte de glissement (en MPa)
3	> 10	> 1,3
4	3	0,35
5	6	0,6
6	11	> 1,5
7	9	> 1
8	9	> 1,5
9	11	> 1,5
10	10	> 1,3
11	11	> 1,2
12	12	> 1,3
13	12	> 1,1
14	10	> 1,3
comp. 2	7	> 1,5
comp. 3	< 0,2	< 0,2

Tableau 2

Il ressort de ces résultats que l'on obtient avec les exemples 4 et 5 bien meilleures qu'avec la fibre Crackstop de l'exemple comparatif 3.

On obtient selon les exemples 3 et 6 à 14 des performances d'adhésion à la matrice du même ordre ou même meilleures qu'avec le PVA avec une matière de base (polypropylène) bien moins onéreuse.

EXEMPLES 15 et 16

Ces exemples illustrent l'application des fibres de polypropylène selon l'invention à la fabrication d'un produit cimentaire par le procédé Hatschek.

L'exemple 15 utilise la même fibre de haute ténacité qu'à l'exemple 4.

L'exemple 16 utilise la même fibre qu'à l'exemple 3

On prépare une suspension aqueuse sur la base de la même matrice qu'aux exemples 3 à 14. Cette suspension est introduite dans la cuve d'une machine Hatschek, pour formation d'une pellicule et enroulement sur cylindre format d'une feuille de matériau cimentaire hydraté d'environ 1 mm d'épaisseur. Après découpe, des feuilles de matériau hydraté sont superposées sur une forme pour former des plaques planes ou ondulées possédant une épaisseur de 6 mm.

Les plaques sont soumises à des essais mécaniques après 28 jours de cure à l'atmosphère ambiante.

Des éprouvettes de mêmes dimensions qu'aux exemples 3 à 14 sont soumises aux tests de traction dans les mêmes conditions. Les courbes force – déplacement sont d'allure similaire avec un plateau de multifissuration et une décroissance après déchaussement.

Les valeurs absolues des contraintes de glissement mesurées sont un peu plus faibles que dans les essais 3 et 4, pour des raisons dues à l'orientation des fibres et à la méthode de calcul des contraintes. On observe cependant dans l'exemple 16 une amélioration par rapport à l'exemple 15, avec une contrainte de glissement multipliée par plus de 3, comme on l'avait observé dans les essais de laboratoire des exemples 3 et 4.

REVENDICATIONS

- 5 1. Fibre de polyoléfine pour le renforcement de produits à base de fibres et d'une masse à prise hydraulique, **caractérisée en ce qu'elle** comporte un ensimage porteur d'une fonction d'assistance au fibrage, d'une fonction de mouillabilité de la fibre par la composition de la masse à prise hydraulique, et d'une fonction de promoteur d'adhésion à la masse à prise hydraulique.
- 0 2. Fibre de polyoléfine selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'ensimage comprend un ou plusieurs agents choisi(s) parmi des lubrifiants, des antistatiques, des tensioactifs, des composés à chaîne grasse et des polymères à fonctions polaires.
- 5 3. Fibre de polyoléfine selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** l'ensimage comprend un polyalkylène glycol ou un dérivé, notamment un ester de polyalkylène glycol dérivé d'acide gras.
4. Fibre de polyoléfine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'ensimage comprend un composé aminé ou polyaminé, phosphorique ou polyphosphorique, notamment un ester d'acide phosphorique sur base de chaîne grasse.
- 0 5. Fibre de polyoléfine selon l'une des revendications 2 à 4, **caractérisée en ce que** l'ensimage comprend un polymère halogéné.
- 5 6. Fibre de polyoléfine selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** l'ensimage comprend au moins un produit choisi parmi les produits de marque SILASTOL Cut A et Cut 5B de SCHILL&SEILACHER, SYNTHESIN 7292 de Dr. BOEHME, KB 144/2 de COGNIS, STANTEX S6077 de COGNIS et STANTEX S6087/4 de COGNIS
7. Fibre de polyoléfine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la polyoléfine est du polypropylène.
- 0 8. Fibre de polyoléfine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le titre de la fibre de polyoléfine est compris entre 0.5 et 10 dtex.
9. Fibre de polyoléfine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la fibre de polyoléfine a une ténacité d'au moins 4 cN/dtex, de préférence d'au moins 5 cN/dtex.

10. Fibre de polyoléfine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'ensimage est présent sur la fibre à raison de 0.05 à 5 % en poids de matière sèche par rapport au poids sec de fibre.
11. Fibre de polyoléfine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'ensimage est appliqué pur ou à partir d'une solution, dispersion ou émulsion aqueuse ou à base d'un autre véhicule liquide adapté.
12. Utilisation d'une fibre selon l'une des revendications précédentes en tant que fibre de renforcement dans un produit à base de fibres et d'une masse à prise hydraulique.
13. Produit à base de fibres et d'une masse à prise hydraulique **caractérisé en ce qu'il** comprend des fibres de polyoléfine selon l'une des revendications 1 à 11.
14. Produit selon la revendication 13, **caractérisé en ce qu'il** comprend de 0.2 à 5% en poids de fibres de renforcement par rapport au poids total sec de mélange initial.
15. Produit selon la revendication 13 ou 14, **caractérisé en ce qu'il** a la forme d'une plaque plane ou ondulée.
16. Procédé de fabrication d'un produit à base de fibres et d'une masse à prise hydraulique selon l'une des revendications 13 à 15, **caractérisé en ce que** l'on prépare un mélange initial à base de liant hydraulique, d'eau et de fibres, **en ce que** l'on filtre le mélange sur un support fixe ou en mouvement pour former une feuille élémentaire humide, **en ce que** l'on superpose une pluralité de feuilles élémentaires pour former un produit intermédiaire humide **et en ce que** l'on fait sécher le produit intermédiaire humide.
17. Composition pour matériau à prise hydraulique, notamment pour mortier, comprenant un liant hydraulique et des fibres selon l'une des revendications 1 à 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 E04C2/02 E04C2/26 C10M1/08 D06M13/292 D06M15/53
C04B16/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 E04C C04B D06M C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 044 939 A (REDCO SA) 18 October 2000 (2000-10-18) the whole document	1-17
X	EP 0 225 036 A (MTA TERMESZETTU DOMANYI KUTATO ; EPITESTUDOMANYI INTEZET (HU)) 10 June 1987 (1987-06-10) the whole document	1-4,7-17
A	EP 0 310 100 A (DANAKLON AS) 5 April 1989 (1989-04-05) the whole document	1-17
A	EP 0 535 373 A (DAIWABO CREATE KK) 7 April 1993 (1993-04-07) the whole document	1-17
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2004

Date of mailing of the international search report

16/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barathe, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03717

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 December 1998 (1998-12-31) & JP 10 236855 A (HAGIWARA KOGYO KK), 8 September 1998 (1998-09-08) abstract	1-4,7
X	-& JP 10 236855 A (HAGIWARA KOGYO KK) 8 September 1998 (1998-09-08) the whole document	1-4,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 26, 1 July 2002 (2002-07-01) & JP 2001 253737 A (TAISEI CORP), 18 September 2001 (2001-09-18) abstract	1-17
A	-& JP 2001 253737 A (TAISEI CORP) 18 September 2001 (2001-09-18) the whole document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03717

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1044939	A	18-10-2000	EP 1044939 A1	18-10-2000
			BR 0001591 A	02-01-2001
EP 0225036	A	10-06-1987	HU 48185 A2	29-05-1989
			EP 0225036 A1	10-06-1987
EP 0310100	A	05-04-1989	AT 75464 T	15-05-1992
			AU 2544188 A	18-04-1989
			CA 1325087 C	14-12-1993
			CS 8806388 A3	18-11-1992
			DE 3870564 D1	04-06-1992
			DE 310100 T1	05-10-1989
			DK 81590 A	29-05-1990
			WO 8902879 A1	06-04-1989
			EP 0310100 A1	05-04-1989
			ES 2010156 T3	16-06-1993
			GR 89300155 T1	12-03-1990
			GR 3005187 T3	24-05-1993
			HK 46296 A	22-03-1996
			IE 61332 B1	02-11-1994
			IL 87831 A	21-11-1991
			IN 172063 A1	27-03-1993
			JP 2688434 B2	10-12-1997
			JP 3501393 T	28-03-1991
			KR 9600788 B1	12-01-1996
			MX 13223 A	28-02-1994
			NZ 226366 A	27-11-1990
			PH 24341 A	13-06-1990
			PT 88613 A , B	31-07-1989
			SK 278457 B6	04-06-1997
			US 5330827 A	19-07-1994
EP 0535373	A	07-04-1993	AT 129992 T	15-11-1995
			BR 9203102 A	27-04-1993
			CA 2077395 A1	02-04-1993
			CN 1071652 A , B	05-05-1993
			CZ 9202410 A3	14-04-1993
			DE 69205942 D1	14-12-1995
			DE 69205942 T2	04-07-1996
			DE 69206565 D1	18-01-1996
			DE 69206565 T2	02-05-1996
			DK 537129 T3	04-03-1996
			EP 0535373 A1	07-04-1993
			EP 0537129 A1	14-04-1993
			ES 2080476 T3	01-02-1996
			FI 923503 A	02-04-1993
			GR 3018655 T3	30-04-1996
			HK 1007309 A1	09-04-1999
			HU 64002 A2	29-11-1993
			JP 2633763 B2	23-07-1997
			JP 5170497 A	09-07-1993
			JP 2633772 B2	23-07-1997
			JP 5319888 A	03-12-1993
			MX 9204566 A1	01-04-1993
			MX 9205584 A1	01-04-1993
			PL 295506 A1	23-08-1993
			SK 241092 A3	08-03-1995
			US 6010786 A	04-01-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03717

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 0535373	A	US ZA	5338357 A 9205720 A	16-08-1994 03-03-1993	
JP 10236855	A	08-09-1998	JP	3517330 B2	12-04-2004
JP 2001253737	A	18-09-2001	JP	3394738 B2	07-04-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/03717

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 E04C2/02 E04C2/26 C10M1/08 D06M13/292 D06M15/53 C04B16/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 E04C C04B D06M C10M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 044 939 A (REDCO SA) 18 octobre 2000 (2000-10-18) le document en entier	1-17
X	EP 0 225 036 A (MTA TERMESZETTU DOMANYI KUTATO ; EPITESTUDOMANYI INTEZET (HU)) 10 juin 1987 (1987-06-10) le document en entier	1-4,7-17
A	EP 0 310 100 A (DANAKLON AS) 5 avril 1989 (1989-04-05) le document en entier	1-17
A	EP 0 535 373 A (DAIWABO CREATE KK) 7 avril 1993 (1993-04-07) le document en entier	1-17
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 9 juillet 2004		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/07/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Barathe, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/03717

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 décembre 1998 (1998-12-31) & JP 10 236855 A (HAGIWARA KOGYO KK), 8 septembre 1998 (1998-09-08) abrégé	1-4,7
X	-& JP 10 236855 A (HAGIWARA KOGYO KK) 8 septembre 1998 (1998-09-08) le document en entier	1-4,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 26, 1 juillet 2002 (2002-07-01) & JP 2001 253737 A (TAISEI CORP), 18 septembre 2001 (2001-09-18) abrégé	1-17
A	-& JP 2001 253737 A (TAISEI CORP) 18 septembre 2001 (2001-09-18) le document en entier	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03717

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1044939	A	18-10-2000	EP 1044939 A1	18-10-2000
			BR 0001591 A	02-01-2001
EP 0225036	A	10-06-1987	HU 48185 A2	29-05-1989
			EP 0225036 A1	10-06-1987
EP 0310100	A	05-04-1989	AT 75464 T	15-05-1992
			AU 2544188 A	18-04-1989
			CA 1325087 C	14-12-1993
			CS 8806388 A3	18-11-1992
			DE 3870564 D1	04-06-1992
			DE 310100 T1	05-10-1989
			DK 81590 A	29-05-1990
			WO 8902879 A1	06-04-1989
			EP 0310100 A1	05-04-1989
			ES 2010156 T3	16-06-1993
			GR 89300155 T1	12-03-1990
			GR 3005187 T3	24-05-1993
			HK 46296 A	22-03-1996
			IE 61332 B1	02-11-1994
			IL 87831 A	21-11-1991
			IN 172063 A1	27-03-1993
			JP 2688434 B2	10-12-1997
			JP 3501393 T	28-03-1991
			KR 9600788 B1	12-01-1996
			MX 13223 A	28-02-1994
			NZ 226366 A	27-11-1990
			PH 24341 A	13-06-1990
			PT 88613 A ,B	31-07-1989
			SK 278457 B6	04-06-1997
			US 5330827 A	19-07-1994
EP 0535373	A	07-04-1993	AT 129992 T	15-11-1995
			BR 9203102 A	27-04-1993
			CA 2077395 A1	02-04-1993
			CN 1071652 A ,B	05-05-1993
			CZ 9202410 A3	14-04-1993
			DE 69205942 D1	14-12-1995
			DE 69205942 T2	04-07-1996
			DE 69206565 D1	18-01-1996
			DE 69206565 T2	02-05-1996
			DK 537129 T3	04-03-1996
			EP 0535373 A1	07-04-1993
			EP 0537129 A1	14-04-1993
			ES 2080476 T3	01-02-1996
			FI 923503 A	02-04-1993
			GR 3018655 T3	30-04-1996
			HK 1007309 A1	09-04-1999
			HU 64002 A2	29-11-1993
			JP 2633763 B2	23-07-1997
			JP 5170497 A	09-07-1993
			JP 2633772 B2	23-07-1997
			JP 5319888 A	03-12-1993
			MX 9204566 A1	01-04-1993
			MX 9205584 A1	01-04-1993
			PL 295506 A1	23-08-1993
			SK 241092 A3	08-03-1995
			US 6010786 A	04-01-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/03717

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0535373	A	US 5338357 A ZA 9205720 A	16-08-1994 03-03-1993
JP 10236855	A	08-09-1998 JP 3517330 B2	12-04-2004
JP 2001253737	A	18-09-2001 JP 3394738 B2	07-04-2003